

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-46927

(P2005-46927A)

(43) 公開日 平成17年2月24日(2005.2.24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

**B82B 3/00**  
**C01G 11/02**  
**H01L 31/04**  
**H01S 5/347**  
**// H01M 14/00**

F I

B82B 3/00  
C01G 11/02  
H01S 5/347  
H01L 31/04  
H01M 14/00

テーマコード(参考)

4 G 04 7  
5 F 05 1  
5 F 07 3  
5 H 03 2

審査請求有 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願2003-203818(P2003-203818)

(22) 出願日

平成15年7月30日(2003.7.30)

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構  
茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 板東 義雄

茨城県つくば市千現1-2-1 独立行政法  
人物質・材料研究機構内

(72) 発明者 ズウ ウィンチェン

茨城県つくば市千現1-2-1 独立行政法  
人物質・材料研究機構内F ターム(参考) 4G047 BA02 BB01 BB03 BB04 BC01  
BD04  
5F051 AA09  
5F073 AA75 CA22  
5H032 AA06 AS16 BB05 EE01 HH06

(54) 【発明の名称】カドミウム内含硫化亜鉛カドミウムナノケーブルおよび硫化亜鉛カドミウムナノチューブの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】太陽電池、陰極線ルミネッセンス、高密度光記録材料、レーザーダイオード等への応用が期待されるカドミウム内含硫化亜鉛カドミウムナノケーブルおよび硫化亜鉛カドミウムナノチューブの製造方法を提供する。

【解決手段】水蒸気を含んだ窒素ガスをグラファイト粉末とグラファイト繊維に通じながら加熱するとともに、硫化亜鉛粉末と硫化カドミウム粉末の混合物を加熱することにより、カドミウム内含硫化亜鉛カドミウムナノケーブルおよび硫化亜鉛カドミウムナノチューブを製造する。

【選択図】 図 1

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

蒸留水に窒素ガスを吹き込むことにより生じる水蒸気を含んだ窒素ガス気流を通じながら、グラファイト粉末とグラファイト繊維を1300～1700℃に加熱し、硫化亜鉛粉末と硫化カドミウム粉末の混合物を1000～1300℃に加熱することを特徴とするカドミウム内含硫化亜鉛カドミウムナノケーブルおよび硫化亜鉛カドミウムナノチューブの製造方法。

**【請求項 2】**

加熱時間が0.5～3時間であることを特徴とする請求項1記載のカドミウム内含硫化亜鉛カドミウムナノケーブルおよび硫化亜鉛カドミウムナノチューブの製造方法。 10

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、三成分系の半導体材料であるカドミウム内含硫化亜鉛カドミウムナノケーブルおよび硫化亜鉛カドミウムナノチューブの製造方法に関する。さらに詳しくは、太陽電池、低電圧陰極線ルミネッセンス、高密度光記録材料、青色あるいは紫外線レーザーダイオードなどの分野で広く応用されている硫化亜鉛カドミウム系ナノ構造物の製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

二次元の硫化亜鉛カドミウムの薄膜は、CVD法、分子線エピタキシー、ゾルゲル法、加熱蒸発法などの種々の方法によって製造されている（たとえば、非特許文献1～4参照。）。また、ゼロ次元の硫化亜鉛ナノ粒子は、高温反応や化学的還元法等により製造されている（たとえば、非特許文献5、6参照。）。

**【0003】****【非特許文献1】**

「A. M. Salem, アプライド・フィジックスA」(Appl. Phys. A) 74巻、205頁、2002年

**【非特許文献2】**

J. Torres, ほか、「シン・ソリッド・フィルムス」(Thin Solid F 30 i l m s) 207巻、231頁、1992年

**【非特許文献3】**

D. S. Boyle, ほか、「ジャーナル・オブ・マテリアル・ケミストリー」(J. Mater. Chem.) 10巻、2439頁、2000年

**【非特許文献4】**

T. Edamura, ほか、「ジャーナル・オブ・マテリアル・サイエンス・レターズ」(J. Mater. Sci. Lett.) 14巻、889頁、1995年

**【非特許文献5】**

P. J. Sebastian, ほか、「シン・ソリッド・フィルムス」(Thin S 40 o l i d F i l m s) 287巻、130頁、1996年

**【非特許文献6】**

W. Wang, ほか、「ケミストリー・オブ・マテリアルズ」(Chem. Mater.) 14巻、3028頁、2002年

**【0004】****【発明が解決しようとする課題】**

一次元のナノ構造物は、色々なナノデバイスを作製するのに有用であるため、その研究は年々、活発になってきている。しかし、一次元の硫化亜鉛カドミウムナノ構造物に関しては、まだ知られていない。本発明は、一次元のカドミウム内含硫化亜鉛カドミウムナノケーブルおよび硫化亜鉛カドミウムナノチューブの製造方法を提供することを解決すべき課題としている。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

蒸留水に窒素ガスを吹き込むことにより生じる水蒸気を含んだ窒素ガス気流をグラファイト粉末とグラファイト繊維に通じながら、1300～1700℃に加熱し、硫化亜鉛粉末と硫化カドミウム粉末の混合物を1000～1300℃に加熱することにより、石英基板にカドミウム内含硫化亜鉛カドミウムナノケーブルおよび硫化亜鉛カドミウムナノチューブを堆積させる。

## 【0006】

## 【発明の実施の形態】

グラファイト粉末とグラファイト繊維を、蒸留水に窒素ガスを吹き込んで生じる窒素ガスと水蒸気の混合気流中で、1300～1700℃に加熱する。このとき、流量は窒素ガスが、1.5 L/m inで、水蒸気は0.3 L/m in程度である。一方、硫化亜鉛粉末と硫化カドミウム粉末の混合物を1000～1300℃に加熱する。上記の化合物の加熱温度は、上記記載の範囲が好ましい。これ以上の温度に上げても反応速度の著しい向上はない。また、これ以下の温度では、反応が十分に進行しない。反応時間は0.5～3時間が望ましい。反応性の点からこれ以上の時間は必要ない。30分以下だと、反応が完結しない。

## 【0007】

上記原料であるグラファイト粉末とグラファイト繊維の重量比は1：1～2：1程度であり、硫化亜鉛粉末と硫化カドミウム粉末の重量比は1：1～1：2程度である。硫化カドミウムの重量が硫化亜鉛と同じかあるいは多く用いる理由は硫化カドミウムのほうが硫化亜鉛よりも蒸発速度が早いためである。上記の反応は高周波誘導加熱炉の中で行われるが、生成物は石英管壁に灰色の粉末として堆積する。

## 【0008】

## 【実施例】

次に、実施例を示して、さらに詳しく本発明について説明する。

和光純薬（株）製のグラファイト粉末（純度99.99%）1.0 gと同社製のグラファイト繊維（純度99.99%）1.0 gをグラファイト製のるつぼに入れ、グラファイト製のサセプターに取り付けて、高周波誘導加熱炉中に設置した。一方、シグマ・アルドリッヂ社製の硫化亜鉛粉末（純度99.9%）0.5 gと同社製の硫化カドミウム（純度99.9%）0.5 gの混合物をグラファイト製のるつぼに入れて、上記のグラファイト粉末とグラファイト繊維の入ったるつぼの上方に離して配置した。蒸留水に窒素ガスを吹き込むことにより生じる水蒸気を含んだ窒素ガス気流を1.5 L/m inの流速で、グラファイト粉末およびグラファイト繊維に通じた。グラファイト粉末とグラファイト繊維を1600℃に、硫化亜鉛粉末と硫化カドミウム粉末の混合物を1200℃に加熱した。この温度で2時間加熱を続けた後、室温に冷却した。生成物として石英管壁に灰色の粉末が堆積した。

## 【0009】

図1aに、生成物のうちの1本を透過型電子顕微鏡を用いて観察した写真を示した。生成したナノケーブルは長さが数マイクロメートルで、直径が約100ナノメートルで、そのうちのコアの直径は約90ナノメートルで、鞘の厚さは約8ナノメートルであることが確認された。

## 【0010】

図1bに、ナノケーブルの半径方向の中心部を測定したX線エネルギー拡散スペクトルを示したが、その化学組成はカドミウムからなることが分かった。なお、この図で亜鉛と硫黄のピークが少量見られるが、これは外側の鞘の部分からのピークに由来している。図1bの挿入図には、ナノケーブルの鞘の部分のX線エネルギー拡散スペクトルを示したが、その化学組成は亜鉛、カドミウム、硫黄からなることが分かった。

## 【0011】

ナノケーブルの高分解能透過型電子顕微鏡像と電子線回折パターンを調べた結果、コアを

10

20

30

40

50

構成するカドミウムも、鞘を構成する硫化亜鉛カドミウムもいずれも単結晶であり、コアの部分は、格子定数  $a = 0.30 \text{ nm}$ 、 $c = 0.56 \text{ nm}$  を有する六方晶であった。また、鞘の部分の格子定数は  $a = 0.39 \text{ nm}$ 、 $c = 0.64 \text{ nm}$  で、同じく六方晶構造であり、その化学組成の原子比は、Zn 0.78 Cd 0.22 S からなっていることが確認された。

#### 【0012】

生成物の一端が開口しているチューブ状物の透過型電子顕微鏡像を調べた結果、直徑が約 80 ナノメートルで、壁の厚さが約 8 ナノメートルであることが分かった。このナノチューブは、カドミウム内含硫化亜鉛カドミウムナノケーブルからコアの構成成分であるカドミウムが蒸発して形成されたものと考えられる。このナノチューブは電子線回折パターンから六方晶系の Zn 0.78 Cd 0.22 S であることが分かった。10

#### 【0013】

このカドミウム内含硫化亜鉛カドミウムナノケーブルの陰極線ルミネッセンスを 20 K で測定した結果を図 2 に示した。この結果から、このナノケーブルは約 490 nm に発光ピークがあることが分かった。

#### 【0014】

##### 【発明の効果】

本発明により、太陽電池、陰極線ルミネッセンス、高密度光記録材料、レーザーダイオードなどへの応用が期待されるカドミウム内含硫化亜鉛カドミウムナノケーブルおよび硫化亜鉛カドミウムナノチューブの製造が可能となった。20

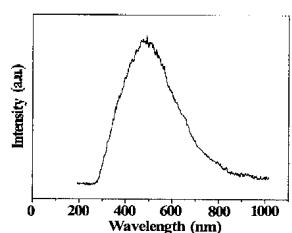
##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 a は、カドミウム内含硫化亜鉛カドミウムナノケーブルの透過型電子顕微鏡像の図面代用写真である。図 1 b は、カドミウム内含硫化亜鉛カドミウムナノケーブルのコア部のカドミウムの X 線エネルギー拡散スペクトルの図である。図 1 b の挿入図は、カドミウム内含硫化亜鉛カドミウムナノケーブルの鞘の部分の硫化亜鉛カドミウムの X 線エネルギー拡散スペクトルの図である。

【図 2】カドミウム内含硫化亜鉛カドミウムナノケーブルの陰極線ルミネッセンスを測定した図である。

【図 1】

【図 2】



**PAT-NO:** JP02005046927A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2005046927 A  
**TITLE:** MANUFACTURING METHOD FOR  
ZINC SULFIDE CADMIUM  
NANOCABLE AND ZINC SULFIDE  
CADMIUM NANOTUBE CONTAINING  
CADMIUM  
**PUBN-DATE:** February 24, 2005

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
BANDO, YOSHIO	N/A
ZHU, YINGCHUN	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE	N/A

**APPL-NO:** JP2003203818

**APPL-DATE:** July 30, 2003

**INT-CL (IPC):** B82B003/00 , C01G011/02 ,  
H01L031/04 , H01S005/347 ,  
H01M014/00

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method for a zinc sulfide cadmium

nanocable and a zinc sulfide cadmium nanotube containing cadmium anticipated to be applied to a solar battery, cathode ray luminescence, a high density photo-recording material, a laser diode, or the like.

SOLUTION: The zinc sulfide cadmium nanocable and the zinc sulfide cadmium nanotube containing cadmium are manufactured by heating graphite powder and graphite fiber while leading nitrogen gas containing water vapor, into them, and heating a mixture of zinc sulfide powder and cadmium sulfide powder.

COPYRIGHT: (C) 2005, JPO&NCIPI